

## CURABLE COMPOSITION

**Publication number:** JP3244666

**Publication date:** 1991-10-31

**Inventor:** ISOZAKI OSAMU

**Applicant:** KANSAI PAINT CO LTD

**Classification:**

- International: *C08K3/10; C08K5/07; C08K5/10; C08L43/00; C08L43/04; C08L101/10; C08K3/00; C08K5/00; C08L43/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08K3/10; C08K5/07; C08K5/10; C08L43/04; C08L101/10*

- european:

**Application number:** JP19900042917 19900223

**Priority number(s):** JP19900042917 19900223

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP3244666

**PURPOSE:** To improve the storage stability by adding a stabilizing agent to a curable composition containing an alkoxy silane- and/or hydroxyl silane- containing resin and a metal chelate compound.

**CONSTITUTION:** An alkoxy silane- and/or hydroxyl silane-containing resin (A) (e.g. an acryloxypropyltrimethoxysilane polymer) is mixed with a metal chelate compound (B) [e.g. this (ethylacetatoacetate)aluminum] and a stabilizing agent (C) to produce a curable composition. The stabilizing agent used is a compound capable of forming a stable keto-enol tautomer with the metal chelate compound, the examples including acetylacetone, ethyl malonate, and salicylaldehyde. The obtained curable composition can be stably stored for a long period of time and can be suitably used as a liquid paint, etc.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

④ 日本国特許庁 (JP)

⑤ 特許出願公開

## ⑥ 公開特許公報 (A)

平3-244666

⑦ Int. Cl.  
 C 08 L 101/10  
 C 08 K 3/10  
 5/07  
 5/10  
 C 08 L 43/04

案別記号 KAC  
 庁内整理番号 8016-4 J  
 LKA  
 8016-4 J

⑧ 公開 平成3年(1991)10月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

## ⑨ 発明の名称 硬化性組成物

⑩ 特願 平2-42917

⑪ 出願 平2(1990)2月23日

⑫ 発明者 鍋崎 勉 理 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑬ 出願人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

硬化性組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. アルコキシシラン及び/又はヒドロキシラン基含有樹脂及び金属キレート化合物を含有する組成物に、硬化剤を添加することを特徴とする硬化性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (技術上の利用分野)

本発明は硬化性組成物に関する。

## (従来の技術とその問題点)

従来アルコキシシラン及び/又はヒドロキシラン基含有樹脂体にアルミニウムキレート化合物を配合してなる硬化性組成物は特開昭60-67553号公報で公開である。しかしながら、該硬化性組成物を長時間評価すると、該樹脂体の硬化度が徐々に進行し、系が増粘、タル化を起こすという問題点が指摘されていた。

## (問題点を解決するための手段)

本発明者は、長時間評価安定性に優れた硬化性組成物を開発するため、現状研究を重ねた結果、安定化剤を得て、該硬化性組成物が増粘に向上升ることを見い出し、本発明を実現するに至った。

即ち、本発明はアルコキシシラン及び/又はヒドロキシラン基含有樹脂(以下、このものを「シラン基含有樹脂」と略す。)及び金属キレート化合物を含有する樹脂体に、硬化剤を添加することを特徴とする硬化性組成物に関する。

本発明におけるシラン基含有樹脂は、好ましくは一般式



(一般式において、R' は水素またはメチル基、R'' は炭素数1~5の炭化水素基、R' は炭素数1~10の炭化水素基、R'' はOR' および/または炭素数1~6の炭化水素基である。)

で表わされるアクリル系シランモノマーの单体混合物もしくはこのものとその他の混合性モノマー

## 特開平3-244666 (2)

との共重合体である。

上記一般式で示されるアクリル系シランモノマーにおいて、-R'ー（炭素数1～5の直化水素基）としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、1, 2-, 1, 3-, 2, 3-ブタレン基、テトラメチレン基、ベンタメチレン基などがあり、-OR'（R'は炭素数1～10の直化水素基）としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基、ベントキシ基などのが好適である。また、R'はその一部もしくは全部が既記-O-R'ーと同じであるか、もしくは既記数1～5の直化水素基である。具体的には、例えば、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシトリメチレントリブトキシシラン、アクリロキシシラン等が好適であるが、これらなどがあげられる。このうち、特に、アクリロ

キシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好適である。

また、上記アクリル系シランモノマーと共重合して使用できるその他の重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸トリアルキル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸のアルキル（既記数1～20）エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸トリアルキル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸のアルキル（既記数1～20）エステル、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの水溶基含有重合性モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミ

ド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアミド系重合性モノマー、ステレン、ステレン誘導体、酢酸ビニル、ビニルイソブチルエーテル、アクリロニトリル、ジビニルベンゼンなどがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。

本発明においてシラン基有化合物として、アクリル系シランモノマーのみからなる重合体に比べて、他の重合性モノマーを共重合させたものが、形成した樹脂の物理的性質などにおいてすぐれており、両者の合計重量にもとづいて、アクリル系シランモノマー3%以上、特に10～30%、他の重合性モノマー97%以下、特に90～70%の範囲が好適しい。これらの重合体は一般的な方法、条件で製造することができ、その数平均分子量は約3000～10000の範囲が好ましい。

本発明で用いる金属キレート化合物は、その分

子中に水酸基およびアルコキシ基を有さないことが必要である。なぜならば、水酸基、アルコキシ基が含まれていると前記シラン基含有樹脂の硬化反応速度が早すぎて、これらを混合してから使用するまでの時間が短く、樹脂の管理が困難となるので好ましくなく、しかも形成した樹脂の平滑性が劣化するのである。

本発明で用いる金属キレート化合物は好ましくはアルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物及びジルコニウムキレート化合物の少なくとも1種の化合物である。該金属化合物としては例えば特開平1-129060号公報記載のものが使用でき、具体的にはトリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、モノアセチルアセトナト・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-ブロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（イソアプロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-ブチルアセトアセテート）アルミニウム、モノニチルアセトアセテート・ビス（アセチルアセトアセテート）ア

## 特開平3-234666 (3)

ルミニウム、トリス〔アセチルアセトナト〕アルミニウム、トリス〔プロピオニルアセトナト〕アルミニウム、アセチルアセトナト・ビス〔プロピオニルアセトナト〕アルミニウム、テトラキス〔エチルアセトエート〕チタニウム、テトラキス〔アセチルアセトナト〕チタニウム、テトラキス〔カーボビルアセトアセテート〕ジルコニウム、テトラキス〔エチルアセトアセテート〕ジルコニウム、テトラキス〔エチルアセトアセテート〕ジルコニウムなどが好んで挙げられる。

金属キレート化合物は、前記ラン革命性樹脂の重量分100重量部に対して0.01～3.0重量部程度とするのが適当である。この範囲より少ないと加成硬化性が低下する傾向にあり、又この範囲より多いと硬化中に残存して耐水性を低下させる傾向にあるので好ましくない。好ましい配合量は0.1～1.0重量部で、より好ましい配合量は1～5重量部である。

本発明で用いる硬化化剤は、前記金属キレート化合物と安定なケト・エノール基変異体を組合

し得る化合物である。具体的にはヨージケトン類〔アセチルアセトナトベンゾイルアセトン等〕、アセト酸エカル基〔アセト酸カルメチル等〕、マロン酸エカル基〔マロン酸エカル等〕、及びB位に水酸基を有するケトン類〔ダイアセトシアルコール等〕、B位に水酸基を有するアルデヒド類〔テリルアルデヒド等〕、B位に水酸基を有するエカル基〔サリチル酸メチル等〕等を使用することができる。

上記硬化化剤の配合量は、前記金属キレート化剤の重量分100重量部に対して約1.0～5.000重量部、好ましくは約5.0～1.000重量部の範囲である。配合割合が約1.0重量部よりも少ないと硬化安定性が劣り、逆に配合割合が約5.000重量部よりも多くなると硬化安定性に対する向上効果が小さくなり、しかもこのものを多量に使用することで製品コストが高くなるという欠点があるので好ましくない。

本発明の組合物は、上記両成分を組合することによって得られ、これらを組合するにあたって選

前の塗料用有機溶剤を併用でき、さらに、着色剤、体质顔料、メタリック顔料、クレーム剤、遮蔽顔料などを必要に応じて配合することもできる。

本発明に係る硬化化剤は特に複数の塗料として使用することが好適である。このものの好悪更に性は、例えば室温(20～30°C)で40日間を経過しても粘度上昇が殆ど認められないのである。したがって、該成形物の塗装工程の管理は極めて容易に行なうことができる。

#### (実験例)

次に、本発明の実験例および比較例について舉

#### (実験例1)

メタクリロキシプロピルトリメトキシラン2.0重量部、ステレン4.0重量部およびコーブテルアクリレート4.0重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体(数平均分子量約90000)の重量分5.0重量%のトルエン溶液2.0重量部に、アルミニウムトリス〔アセチル

アセテート〕を3.0重量部配合し、均一に混合した後、更にアセチルアセトナト2.0重量部を添加した。

#### 実験例2

アクリロキシプロピルトリメトキシラン1.0重量部およびコーブテルアクリレート9.0重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体(数平均分子量約15000)の重量分5.0重量%のキシレン溶液2.0重量部に、アルミニウムトリス〔アセチルアセトナト〕を5.0重量部配合し、均一に混合した後、更にベンゾイルアセトナト5.0重量部を添加した。

#### 実験例3

メタクリロキシプロピルトリカーボトキシラン3.0重量部、メチルメタクリレート3.5重量部およびコーブテルアクリレート3.5重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体(数平均分子量約70000)の重量分5.0重量%のトルエン溶液2.0重量部に、アルミニウムトリス〔メチルアセトアセテート〕を1.0重量部配合

特訓平3-244666 (4)

し、均一に混合した後、更にアセト酢酸メチル 5.0 滴を添加した。

### 比較圖 1

実施例1におけるアルミニウムトリス（アセチルアセテート）30重量部をジメチルアミノニカルノール5重量部及びアセチルアセトン20重量部を5重量部に代えた以外はすべて実施例1と同様に行なった。

比堅野 3

実施例3におけるアルミニウムトリス（メチルアセトアセテート）をエチルアセテートアルミニウムジソプロピレート及びアセト酢酸メチル60重量部を90部に代えた以外は実施例3と同じに行なった。

比類列舉

実施例1におけるアルミニウムトリス(アセチルアセテート)30重量部をパラトルエンスルホン酸5重量部及びベンゾイルアセトン50重量部を0%に代えた以外は実施例1と実験を行なった。

性別試驗結果

実施例および比較例で得た結果を示す。その確実性とよりそれらを説明して形成された結果の性質について試験し、その結果は表-1に示したとおりである。

特開平3-244666 (5)

ター500時間後の塗面のタヤおよびフクレなどの有無について調べた。

(＊9) 斜衝撃性：デュポン衝撃試験器、500gのあもりを塗面に落らせしめ、塗膜にツレ、ハガレなどの異常発生が認められない最大落下面積。

特許出願人 (140) 西日本ペイント株式会社